

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月13日
Date of Application:

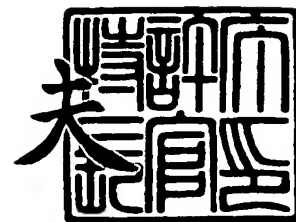
出願番号 特願2003-169243
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-169243]

出願人 東レ株式会社
Applicant(s):

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 45B03240-A

【提出日】 平成15年 6月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D03D 1/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
 社愛媛工場内

 【氏名】 和田原 英輔

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
 社愛媛工場内

 【氏名】 本間 清

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社
 社愛媛工場内

 【氏名】 堀部 郁夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 榊原 定征

 【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書**【発明の名称】 強化繊維基材、複合材料およびそれらの製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成される強化繊維基材であって、強化繊維基材の少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を 2～15 重量% 有し、かつ、JIS R7602 に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が 40～60% であることを特徴とする強化繊維基材。

【請求項 2】 強化繊維糸条の織度が 350～3,500 tex、フィラメント数 6,000～50,000 本であり、強化繊維糸条群と、連続した補助繊維糸条を強化繊維糸条と交差する方向に延在した緯方向補助繊維糸条群とが基材を構成し、かつ、強化繊維糸条の単位面積あたりの重量が 120～320 g/m² である一方向性強化繊維基材であることを特徴とする請求項 1 に記載の強化繊維基材。

【請求項 3】 強化繊維糸条と並行する方向に延在する、補助繊維糸条から構成される経方向補助繊維糸条群を有し、かつ、基材の両側に緯方向補助繊維糸条群が配され、それを構成する補助繊維糸条と経方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条とが繊維組織を構成している一方向性ノンクリンプ織物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の強化繊維基材。

【請求項 4】 複合材料を成形したとき、その複合材料の断面から観察される強化繊維糸条の幅方向における中心部の厚み t_c と、端部の厚み t_e との比率 t_e/t_c が 0.3～1 の範囲であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の強化繊維基材。

【請求項 5】 強化繊維糸条の体積含有率が 50～65% の複合材料を成形したとき、その複合材料の特性が次の要件 a～c の少なくとも 2 つを満足することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の強化繊維基材。

要件 a：SACMA-SRM-2R-94 に規定される方法による、衝撃エネルギー 6,66 J/m における衝撃付与後の常温圧縮強度が 240 MPa

P a 以上であること

要件 b : S A C M A - S R M - 9 R - 9 4 に規定される積層構成の積層板の常温無孔圧縮強度が 5 0 0 M P a 以上であること

要件 c : S A C M A - S R M - 1 R - 9 4 に規定される方法による常温 0° 圧縮強度が 1 , 3 5 0 M P a 以上であり、かつ、湿熱処理後の高温 0° 圧縮強度が 1 , 1 0 0 M P a 以上であること

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の強化繊維基材に、樹脂を含浸したものであり、かつ複合材料の厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が 5 0 ～ 6 5 % であることを特徴とする複合材料。

【請求項 7】 複合材料の断面における基材層の最大振幅が、 0 . 3 m m 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の複合材料。

【請求項 8】 少なくとも、一方向に平行に配列した強化繊維糸条から構成され、少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を 2 ～ 1 5 重量 % 有する強化繊維基材の製造方法であって、次の (A) ～ (D) の工程を経ることを特徴とする強化繊維基材の製造方法。

(A) 強化繊維糸条を引き出す引出工程。

(B) 基材形態を形成する基材形成工程。

(C) 基材を加圧し、J I S R 7 6 0 2 に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が 4 0 ～ 6 0 % である厚みにする加圧工程。

(D) 基材を巻き取る巻取工程。

【請求項 9】 (B) 基材形成工程で形成される強化繊維基材が、J I S R 7 6 0 2 に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が 4 0 % 未満であることを特徴とする請求項 8 に記載の強化繊維基材の製造方法。

【請求項 1 0】 (C) 加圧工程が、基材に、ロールを介して連続的に圧力を加えることにより、基材厚みを薄くすることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の強化繊維基材の製造方法。

【請求項 1 1】 (C) 加圧工程が、基材に、プレートを介して不連続的に

圧力を加えることにより、基材厚みを薄くすることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の強化繊維基材の製造方法。

【請求項 12】 (B) 基材形成工程と (C) 加圧工程との間に、次の (B 1)、(B 2) の工程を経ることを特徴とする請求項 8～11 のいずれかに記載の強化繊維基材の製造方法。

(B 1) 基材を巻き取る仮巻取工程。

(B 2) 基材を引き出す仮引出工程。

【請求項 13】 強化繊維基材が、少なくとも強化繊維糸条をたて糸とし、補助繊維糸条をよこ糸とした一方向性織物であることを特徴とする請求項 8～12 のいずれかに記載の強化繊維基材の製造方法。

【請求項 14】 請求項 8～13 のいずれかに記載の方法で製造した強化繊維基材を、成型型とバッグ材とから形成されるキャビティ内に配置し、キャビティを減圧して樹脂を含浸させて、厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が 50～65% である複合材料を成形することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項 15】 複合材料の断面における基材層の最大振幅が、0.3 mm 以下であるように成形することを特徴とする請求項 14 に記載の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、取扱性に優れ、力学特性（特に圧縮強度）および寸法精度に優れる複合材料が生産性よく得られる強化繊維基材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させた複合材料は、優れた力学特性、軽量化の要求特性を満たすことから主に航空・宇宙、スポーツ用途に用いられてきた。これら複合材料の生産性に優れる成形法として、例えばレジン・トランスファー・モールドイング (RTM) 成形法や真空注入成形法等が挙げられる。かかる成形法では、マトリックス樹脂が含浸されていない、ドライな基材を

複数枚、成形型の中に配置し、低粘度の液状マトリックス樹脂を注入することにより強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させて複合材料を成形する。

【0 0 0 3】

ところが、これらの成形法は、一般的には複合材料の生産性には優れるが、用いる基材がドライであるため、得られる複合材料中での基材の層が真直になり難い、すなわち基材層がうねり易い問題があった。この基材層のうねりは、基材層の積層構成が斜交の場合に特に顕著で、得られる複合材料の力学特性、特に圧縮強度を著しく低下させる原因となっていた。また、かかる問題は、雄型、雌型のいずれも成形型を用いる場合よりも、雄型または雌型の一方のみ成形型を用い、もう一方に柔軟なバッグ材を用いる場合に顕著に発現する。

【0 0 0 4】

また、かかる基材において、その嵩（厚み）、平滑性は、基材の取扱性、得られる複合材料の寸法安定性に大きな影響を及ぼす。複合材料の生産性を更に高める場合には、強化繊維基材の積層を自動化することを求められるが、その場合は特に基材の取扱性、すなわち単に目曲がり、目ずれしないことだけでなく、嵩が低くかつ平滑になっていることが重要となる。基材が嵩高く、凸凹していると、積層の自動化が困難となるだけでなく、得られる複合材料を所望の寸法で成形できないのである。

【0 0 0 5】

公知の製造方法としては、例えば特許文献 1、2 には、織物の目止めのために樹脂エマルジョン等を付与して加熱プレスする旨の記載がある。しかしながら、かかる特許文献 1、2 の技術は、単純に織物自体の目曲がりや目ずれによる力学特性の低下を防止するものであり、目曲がりがない基材においても発生する上記問題を解決するには不十分であった。また、所望の寸法を有する複合材料を効率よく生産するには至っていないというのが現状であった。

【0 0 0 6】

つまり、力学特性（特に圧縮強度）と寸法精度を兼ね備える複合材料のための強化繊維基材は得られておらず、これら要求を満たす技術が渴望されていた。

【0 0 0 7】

【特許文献1】特開2001-226850号公報（第5頁、段落0018）

【0008】

【特許文献2】特開2002-249984号公報（第6頁、段落0018）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、取扱性に優れ、力学特性（特に圧縮強度）および寸法精度に優れる複合材料が生産性よく得られる強化繊維基材およびその製造方法を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の強化繊維基材は、少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成される強化繊維基材であって、強化繊維基材の少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%有し、かつ、JIS R7602に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が40～60%であることを特徴とするものである。

【0011】

本発明の複合材料は、前記強化繊維基材に、樹脂を含浸したものであり、かつ複合材料の厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が50～65%であることを特徴とするものである。

【0012】

本発明の強化繊維基材の製造方法は、少なくとも、一方方向に平行に配列した強化繊維糸条から構成され、少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%有する強化繊維基材の製造方法であって、次の（A）～（D）の工程を経ることを特徴とするものである。

【0013】

（A）強化繊維糸条を引き出す引出工程。

【0014】

（B）基材形態を形成する基材形成工程。

【0015】

(C) 基材を加圧し、JIS R7602に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が40～60%である厚みにする加圧工程。

【0016】

(D) 基材を巻き取る巻取工程。

【0017】

本発明の複合材料の製造方法は、上記方法で製造した強化繊維基材を、成型型とバッグ材とから形成されるキャビティ内に配置し、キャビティを減圧して樹脂を含浸させて、厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が50～65%である複合材料を成形することを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の強化繊維基材は、少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成される強化繊維基材であって、強化繊維基材の少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%有し、かつ、JIS R7602に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が35～60%である。

【0019】

本発明の強化繊維基材は、基材の少なくとも片表面に、熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%有している。より好ましくは6～14重量%、更に好ましくは8～13重量%である。樹脂材料を上記範囲で有していることにより、基材の一層高い形態安定性がもたらされる。更に、基材を積層する際に、基材同士のタック性（接着性）、基材の適度なコシがもたらされる。その結果、形態安定性に優れ、積層が容易かつ自動化が可能な強化繊維基材を得ることができる。かかる特性は、2重量%未満では発現し難い。

【0020】

また、上記範囲の樹脂材料が、基材の少なくとも片表面に接着していると、強化繊維基材を積層して得られる複合材料において、クラックストッパーの役目を

果たす。特に、複合材料が衝撃を受けた時に、損傷抑制の役目を果たし、複合材料に優れた力学特性（特に衝撃付与後の圧縮強度）をもたらし、いわゆる層間強化効果がある。なお、表面以外に接着している場合も、複合材料中の残留応力の緩和の役目を果たし、上記力学特性向上に寄与する。

【0 0 2 1】

かかる高靱性化効果に加え、基材を積層した場合に、表面に接着している樹脂材料がスペーサーとなって、厚み方向に隣接する基材層間にスペースが形成される。かかるスペースは、注入成形により複合材料を成形する際、マトリックス樹脂の流路の役目を果たし、層間流路形成効果がある。この効果により、マトリックス樹脂の含浸が容易になるだけでなく、その含浸速度も速くなる。

【0 0 2 2】

樹脂材料が 1 5 重量%を超えると、後述の強化繊維体積率 V_{pf} が 4 5 ～ 6 2 % の範囲内にすることが困難となるだけでなく、複合材料にした場合の強化繊維体積率 V_f も低くなり過ぎる。また、樹脂材料が樹脂流路を潰し、かえって含浸を妨げる場合がある。

【0 0 2 3】

かかる樹脂材料は、基材の少なくとも片表面に接着しているが、基材両表面に接着していてもよい。より低コストに強化繊維基材を製造する場合は前者が好ましい。強化繊維基材の表裏の使い分けをしたくない場合は後者が好ましく、目的によって使い分けることができる。また、基材の内部、すなわち、強化繊維糸条の中（強化繊維単繊維の間）に接着していてもよいが、上述の層間強化効果、層間流路形成効果は、樹脂材料が表面に接着していることにより、特に高い効果が発現されるため、樹脂材料は実質的に基材の表面にのみ存在しているのが好ましい。表面にのみ存在していると樹脂材料の接着量を最小限に抑えることができる。

【0 0 2 4】

本発明の強化繊維基材におけるもう一つの特徴は、J I S R 7 6 0 2 に準拠して測定される厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が 4 0 ～ 6 0 %、より好ましくは 4 3 ～ 5 8 %、特に好ましくは 5 2 ～ 5 6 % であるところにある。

【0025】

強化繊維体積率 V_{pf} が 40% 未満であると、特に真空圧によりマトリックス樹脂を含浸させるような真空注入成形では、成形の際に大気圧以上の圧力がかからないので、強化繊維基材の嵩、すなわち強化繊維体積率 V_{pf} が所望の範囲に制御できず、得られる複合材料における強化繊維体積率 V_f も力学特性に最適な 50% ~ 65% 範囲内に制御することができないだけでなく、所望の寸法の複合材料が得られない。また、得られる複合材料中での基材層がうねり、得られる複合材料の力学特性、特に圧縮強度を著しく低下させる。かかる問題は、積層構成に関しては、基材層の積層構成が斜交の場合に、成形に関しては、雄型または雌型の一方のみ成形型を用い、もう一方に柔軟なバッグ材を用いる場合に、特に顕在化する。すなわち、力学特性に優れ軽量化効果を高く発現する複合材料が得られない。更には、基材の嵩が高く、平滑性に劣るため、基材の積層を自動化する際、厚み、平面方向ともに正確に位置決めできず、安定した自動積層が困難となる。

【0026】

一方、60% を超えると、注入成形の場合には、密に充填され過ぎた強化繊維がマトリックス樹脂の流れを阻害する結果、含浸性が悪くなり、未含浸部分（ボイド）を有する力学特性に劣る複合材料しか得られない。

【0027】

かかる強化繊維体積率 V_{pf} を 40% ~ 60% の範囲内に制御することにより、得られる複合材料における強化繊維体積率 V_f および寸法を、所望の範囲に厳密に制御し、高い力学特性を発現することが可能となるのである。つまり、本発明の課題は、基材の少なくとも片表面に、熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を 2 ~ 15 重量% 有している強化繊維基材が、強化繊維体積率 $V_{pf} = 40\sim 60\%$ の範囲内である時にのみ解決できるのである。本発明では、かかる樹脂材料が熱可塑性樹脂であるために、加熱により樹脂材料による強化繊維の拘束を一旦解放し、強化繊維基材、強化繊維糸条ひいては強化繊維の単繊維を所望の範囲まで充填、冷却によりそれらの充填レベルにて再拘束することができる。このメカニズムにより、強化繊維基材における強化繊維体積率 V_{pf} を上記範囲内にすることが可能となるのである。

【0028】

なお、本発明でいう強化繊維基材における強化繊維体積率 V_{Pf} とは、次式で求めた値をいう（単位は％）。なお、ここで用いた記号は下記に準ずる。ここで、測定に供する強化繊維基材は、製造した後、少なくとも24時間以上経過し、スプリングバック量が実質的に飽和したものとする。

【0029】

$$V_{Pf} = (W1 \times 100) / (\rho \times T1) \quad (\%)$$

W1：強化繊維基材 1 cm²当たりの強化繊維の重量（g/cm²）

ρ ：強化繊維の密度（g/cm³）

T1：JIS R7602に準拠して測定した強化繊維基材厚さ（cm）

ここで、樹脂材料としては、例えば多孔性フィルム、短繊維不織布、カットファイバー、または粉粒体のような形態をしていて、基材の全面を覆ってはいないものが好ましい。中でも、マトリックス樹脂の含浸（特に積層面の垂直方向の含浸）に優れる点、成形される複合材料の強化繊維体積率を高くできる点、成形される複合材料が湿熱処理を受けるとき、樹脂材料の水分の拡散を最小限に抑制できる点から、点状の形態であるのが好ましい。

【0030】

かかる点状形態を有する樹脂材料は、基材表面からみた、その点の平均直径（楕円形の場合は平均短径）が、10～1,000 μ mであるのが好ましい。より好ましくは20～500 μ m、更に好ましくは50～250 μ mである。10 μ m未満であると、点状の樹脂材料が単繊維間に入り込むなど含浸性を阻害する場合がある。また、1,000 μ mを超えると、樹脂材料の分散状態の均一性が低下する場合がある。また、基材表面に接着している樹脂材料の基材面に垂直方向における凹凸が大き過ぎると、その厚み方向に隣接する強化繊維糸条が屈曲しやすい。かかる観点から、基材表面における樹脂材料の平均厚みは、5～100 μ mであることが好ましい。より好ましくは10～80 μ m、更に好ましくは15～50 μ mである。

【0031】

樹脂材料の主成分、すなわち樹脂材料中で50重量%を超える成分（好ましく

は 6 0 ~ 1 0 0 重量%) は、上記の層間強化効果を高く発現する熱可塑性樹脂である。必要に応じて、樹脂材料に少量の粘着付与剤、可塑剤等を副成分として配合し、0 ~ 1 5 0 ℃ (より好ましくは 3 0 ~ 1 0 0 ℃) のガラス転移温度にするといよい。かかる副成分としては、マトリックス樹脂と同様または類似のものであると、マトリックス樹脂との接着性、相溶性に優れる利点がある

かかる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、フェノール、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミドおよびフェノキシから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であるが好ましい。中でもポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテルおよびポリエーテルスルホンから選ばれる少なくとも 1 種の化合物がとりわけ好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明の強化繊維基材は、連続した強化繊維糸条が、お互いに並行するように引き揃えられ、少なくとも一方向に配列して強化繊維糸条群を形成している。必要に応じて強化繊維糸条の方向が、二方向、更には複数方向に配列していてもよい。すなわち、一方向性基材、二方向性基材、多方向性基材のいずれであってもよい。これらは、強化繊維基材の組織形態は、例えば、織組織、編組織 (たて編、よこ編) または不織組織のシートであってもよいし、それらの組み合わせでもよい。これらの中でも、優れた軽量化効果および極めて高い力学特性が要求される航空機の一次構造部材等に適用できる様な複合材料を得るためには、強化繊維糸条が一方向にのみ配列している一方向性基材であるのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

かかる一方向性基材としては、強化繊維糸条の織度は、3 5 0 ~ 3 , 5 0 0 t e x、フィラメント数 6 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 本であり、強化繊維糸条群と、連続した補助繊維糸条を強化繊維糸条と交差する方向に延在した緯方向補助繊維糸条群とが基材を構成し、かつ、強化繊維糸条の単位面積あたりの重量が 1 2 0 ~ 3 2 0 g / m²である一方向性強化繊維基材であるのが好ましい。単位面積あたりの重量が 1 2 0 g / m²未満では、基材中に形成される強化繊維糸条が疎に

なり過ぎて樹脂リッチ部分を多く形成するため力学特性に劣るだけでなく、基材の取扱性に劣る場合がある。一方、 320 g/m^2 を超える場合は、強化繊維糸条が密になり過ぎて樹脂の含浸性に劣るだけでなく、基材を多数積層した複合材料において、一層が大きく（層間が少なく）なり過ぎ、応力集中が発生して複合材料の力学特性に劣る場合がある。

【0034】

また、連続した補助繊維糸条は、強化繊維糸条を横切って、すなわち、強化繊維糸条と直交するか、斜めに交差する方向に延在して緯方向補助繊維糸条群を形成する。補助繊維糸条が強化繊維糸条を横切り、強化繊維糸条が配列している方向以外の方向を支持することにより、強化繊維基材の形態安定性が向上する。

【0035】

かかる一方向性強化繊維基材の組織形態は、例えば、連続した補助繊維糸条がお互いに並行に引き揃えられ、一方向に配列している織組織または不織組織であってもよいし、補助繊維糸条がたて編（例えば、 $1/1$ トリコット編組織、鎖編組織と挿入糸との袋組織等）、よこ編で配置している編組織であってもよい。また、不連続の補助繊維のシート状体（不織布、マット、紡績糸等により構成される基材等）に貼り合わされてステッチや接着等により一体化しているシートでもよい。中でも、織組織である一方向性織物は、強化繊維糸条の真直性、マトリックス樹脂の含浸性、更には基材の製造安定性および寸法安定性に優れるため、本発明の好ましい基材形態といえる。

【0036】

ここで、補助繊維糸条の織度は、予想外にも力学特性、特に圧縮強度への影響が極めて大きい。すなわち、本発明の緯方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条の織度（ T_{a1} ）は、強化繊維糸条の織度（ T_c ）の1%以下であるのが好ましい。すなわち、 $(T_{a1} \times 100) / T_c \leq 1$ である。より好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.2%以下である。かかる比率の下限は特にないが、基材の形態安定や製造安定の面から0.01%以上であるのが一般的である。

【0037】

かかる補助繊維糸条は、強化繊維糸条を横切って配置されているため、両者が

交差または交錯する箇所が必ず形成される。T a 1 が T c の 1 % を超えると、かかる箇所において、補助繊維糸条が強化繊維糸条を基材の厚み方向にクリンプ（屈曲）させ、強化繊維糸条の真直性を阻害してしまう場合がある。かかるクリンプの形成により、力学特性、特に圧縮強度に優れる複合材料を得難い。T a 1 が上記範囲であると、強化繊維糸条のクリンプは僅かながら形成されるものの、その真直性には影響を及ぼすには至らず、力学特性の低下は実質的に無視できるレベルとなり、高い強化繊維体積率でありながら極めて高い力学特性を発現する複合材料を得ることができるのである。

【0038】

かかる一方向性織物としては、基材の両側に緯方向補助繊維糸条群が配され、それを構成する補助繊維糸条と強化繊維糸条群を構成する補助繊維糸条とが織組織（平織、綾織、縐子織等）を構成している織物が挙げられる。

【0039】

この場合、連続した補助繊維糸条の密度は、強化繊維基材の形態安定、強化繊維糸条との交差または交錯箇所の影響の最小限化のため、0.3～6本/cmであるのが好ましい。より好ましくは1～4本/cmである。

【0040】

更に好ましい例としては、強化繊維糸条と並行する方向に延在する、連続した補助繊維糸条から構成される経方向補助繊維糸条群を有し、かつ、基材の両側に緯方向補助繊維糸条群が配され、それを構成する補助繊維糸条と経方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条とが織組織を構成し、強化繊維糸条を一体に保持しているノンクリンプ織物が挙げられる。

【0041】

かかる経方向補助繊維糸条群を用いてノンクリンプ織物にすると、強化繊維糸条間の隙間をたて方向補助繊維糸条にて埋め、基材の凹凸を平滑化する効果があるため、複合材料において積層した基材層のうねりを抑制し、より高い力学特性を発現し得る。更には、補助繊維糸条が交差または交錯する箇所での強化繊維糸条の乱れを抑制し、その真直性を維持するガイドの如き役割も期待できる。以上の効果により、例えば航空機の一次構造部材に要求されるレベルの力学特性に極

めて優れる複合材料を得ることができるのである。

【0042】

なお、経方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条は、引張破断伸度が高く、実質的に熱収縮がなく、糸条織度のラインナップ、耐吸水性、コストのバランスに優れる炭素繊維またはガラス繊維が好ましく用いられる。

【0043】

本発明で用いる強化繊維糸条は、前述したようにその織度が350～3,500tex、フィラメント数が6,000～50,000本が好ましい。より好ましくは、織度が400～1,800tex、フィラメント数が12,000～38,000本である。織度が350未満であったり、フィラメント数が6,000本未満であると、強化繊維糸条が高価となり、生産性に優れる注入成形で真価を発揮する本発明の意義が薄れてしまう。一方、織度が3,500texを超えたり、フィラメント数が50,000本を超えると、強化繊維糸条の糸条中での単繊維（フィラメント）の蛇行が大きくなり、含浸性に劣る場合がある。また、かかる強化繊維糸条は、複合材料が高い強化繊維体積率や力学特性を発現するために、無撓であることが好ましい。

【0044】

本発明で用いる強化繊維糸条としては、特にその種類に制限はないが、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維（例えば、アラミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維、フェノール繊維、ポリエチレン繊維、ポリビニルアルコール繊維等）、金属繊維またはセラミック繊維、これらの組み合わせ等が挙げられる。炭素繊維は、比強度および比弾性率に優れ、耐吸水性に優れるので、航空機構造材や自動車の強化繊維糸条として好ましく用いられる。

【0045】

本発明の基材は、複合材料を成形したとき、その複合材料の断面から観察される強化繊維糸条の幅方向における中心部の厚み t_c と、端部の厚み t_e との比率 t_e/t_c が0.3～1の範囲であることが好ましい。かかる範囲以外の場合、実質的に強化繊維基材が平滑になっていないことを意味し、本発明の課題である力学特性を低下させる原因となる複合材料中の基材層のうねりを解決できない場

合がある。かかる中心部とは、強化繊維糸条の幅 W とし、強化繊維糸条の一端を 0 とすると幅方向に $0.5W$ の位置を指す。また、かかる端部とは、 $0.1W$ と $0.9W$ の両方を指し、本発明における端部の厚み t_e は、 $0.1W$ における厚みと、 $0.9W$ における厚みとの平均値とする。

【0046】

本発明の強化繊維基材は、得られる複合材料の力学特性を高いものにできるため、特に緯方向補助繊維糸条とマトリックス樹脂との接着性は極めて重要であり、接着力が高ければ高い方が、優れた力学特性を発現するのに寄与する。かかる接着性に関する直接的な指標としては、本発明の実施例に記載の成形方法により得られる複合材料において、強化繊維体積率 V_f が $50\sim65\%$ であり、かつ、その複合材料の特性が次の要件 $a\sim c$ の少なくとも2つを満たすのが好ましい。より好ましくは、要件 $a\sim c$ の全てを満たすのがよい。かかる場合、マトリックス樹脂との接着性に優れるといえることができる。すなわち、本発明でいう力学特性の中でも、最も重要な特性である。なお、SACMAとは、Suppliers of Advanced Composite Materials Associationの略である。

【0047】

要件 a : 衝撃エネルギー $6,66\text{ J/m}$ における衝撃付与後の常温圧縮強度(CAI)が 240 MPa 以上である。かかるCAIは、SACMA-SRM-2R-94に従ってDry条件にて測定されたものである。

【0048】

要件 b : 常温有孔圧縮強度(NHC/RT)が 500 MPa 以上である。かかるNHC/RTは、SACMA-SRM-9R-94に規定される積層構成の積層板を、幅 25.4 mm 、長さ 105.4 mm の寸法で、試験片の上下それぞれ 40 mm をジグで固定した状態で圧縮試験したものである。

【0049】

要件 c : 常温 0° 圧縮強度(CS/RT)が $1,350\text{ MPa}$ 以上、かつ湿熱処理後の高温 0° 圧縮強度(CS/HW)が $1,100\text{ MPa}$ 以上である。CS/RTは、SACMA-SRM-1R-94に従ってDry条件にて測定したものである。CS/HWは、同じ試験片を 72°C 温水中に14日間浸漬した後、直

ちに 82℃ 雰囲気下にて測定したものである。

【0050】

例えば、エポキシがマトリックス樹脂の場合、緯方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条には、補助繊維の耐熱性、耐吸水性、糸条織度のラインアップの他に、エポキシとの接着性に優れるものを用いるのが好ましくい。これらを満たす好ましい例として、ポリアミド（6、66、9、12、610、612、芳香族系、それらの共重合品等）、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリケトン、フェノール、ポリイミドが挙げられ、中でもポリアミド 66 がとりわけ好ましい。

【0051】

本発明の複合材料は、上述の強化繊維基材に、好ましくは、上述の強化繊維基材が複数枚積層されたものにマトリックス樹脂が含浸しているものであり、かつ複合材料の厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が 50～65% である。強化繊維基材に含浸されたマトリックス樹脂は、含浸後に、固化（硬化または重合）し、複合材料を形成する。

【0052】

本発明の複合材料は、その優れた力学特性を最大限に発現させるために、複合材料の厚みから算出される強化繊維体積含有率 V_f が 50～65% である。50% 未満であると、複合材料の軽量化効果に劣り、65% を超えると、後述の注入成形での成形が困難となり、生産性よく複合材料を得られない。なお、複合材料における強化繊維体積率 V_f とは、次式で求めた値をいう（単位は%）。なお、ここで用いた記号は下記に準ずる。

【0053】

$$V_f = (W_2 \times 100) / (\rho \times T_2) \quad (\%)$$

W_2 : 使用した強化繊維基材 1 cm² 当たりの強化繊維の重量 (g / cm²)

T_2 : 複合材料の厚さ (cm)

本発明の複合材料の断面における基材層の最大振幅は、0.3 mm 以下であるのが好ましい。かかる振幅が大きいことは、基材層のうねりが大きい、すなわち強化繊維の真直性に劣ることを意味し、0.3 mm を超えると、大きな力学特性

、特に圧縮強度の低下をもたらす場合がある。かかる最大は小さければ小さいほど好ましいが、0.1 mm 以下であれば本発明の目的として十分な場合が多い。

【0054】

かかる最大振幅は、複合材料の断面から任意の基材層を1つ認識し、その層について任意の箇所における長さ30 mmの範囲内でのうねりの最大振幅で代表させたものである。

【0055】

本発明の複合材料には、マトリックス樹脂として、熱可塑性、熱硬化性のいずれも使用することができるが、その成形性、力学特性の面から熱硬化性樹脂であるのが好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ、フェノール、ビニルエステル、不飽和ポリエステル、シアネートエステル、ビスマレイミド、ベンゾオキサジン、アクリルから選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。更にエラストマー、ゴム、硬化剤、硬化促進剤、触媒等を添加したものも使用することができる。

【0056】

本発明の強化繊維基材の製造方法は、少なくとも、一方向に平行に配列した強化繊維糸条から構成され、少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%有する強化繊維基材の製造方法であって、次の(A)～(D)の工程を経る。

【0057】

(A) 引出工程

まず、強化繊維糸条を、例えばクリールスタンドに掛けられているボビンから直接引き出したり、部分整経されたビームから引き出す方法等により引き出す。

【0058】

(B) 基材形成工程

かかる強化繊維糸条を一方向に平行に配列し、基材形態を形成する。ここで、少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を2～15重量%接着してもよいし、後述の(C)の加圧工程と同時にまたは後に接着してもよい。加圧工程の効率を考えると、加圧工程と同時に樹脂材料を接着するのが好ましい。

【0059】

この工程で形成される基材形態は、織物、編物、ステッチ基材、不織布またはそれらの組み合わせであるのが好ましい。それらの中でも、少なくとも強化繊維糸条をたて糸とし、補助繊維糸条をよこ糸とした一方向性織物であるか、補助繊維糸条にて不織組織を形成した一方向シートであると、強化繊維糸条の真直性、基材の製造安定性、寸法安定性に優れるため好ましい。より好ましくは、マトリックス樹脂の含浸性に優れる一方向性織物である。

【0060】

(C) 加圧工程

強化繊維体積率 V_{pf} が 40～60% である基材厚みになるように加圧する。より好ましくは 43～58%、特に好ましくは 52～56% であるところにある。上述の通り、かかる強化繊維体積率 V_{pf} を 40～60% の範囲内に制御することにより、得られる複合材料における強化繊維体積率 V_f および寸法を、所望の範囲に厳密に制御し、高い力学特性を発現することが可能となるのである。前記 (B) の基材形成工程で形成される強化繊維基材が、強化繊維体積率 V_{pf} が 40% 未満であるものである場合には、本工程の効果が最大限に発揮される。

【0061】

加圧する方法としては、ロールを介して連続的に圧力を加える方法、プレートを通じて不連続的に圧力を加える方法が挙げられる。ここで、樹脂材料を接着した後または接着しながら加圧する場合は、基材を 40～370℃ の範囲に加熱しながら、圧力を加えると上記 V_{pf} の範囲に容易に制御できるため好ましい。一方、樹脂材料を接着する前に加圧する場合は、必ずしも加熱する必要はなく、基材を常温で圧力を加えることによっても、上記 V_{pf} の範囲に容易に制御できる。

【0062】

(D) 巻取工程

強化繊維基材を巻き取る。かかる基材は、強化繊維基材が、少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を 2～15 重量% 有していることが好ましい。上述の通り、かかる樹脂材料により、上述の基材の優れた形態安定性、取扱性、得られる複合材料における層間強化効果、成形時の層間流路形成効果を得

ることができる。

【0063】

なお、本発明の強化繊維基材の製造方法では、(B) 基材形成工程と (C) 加圧工程との間に、次の (B1)、(B2) の工程を経ることもできる。このように工程をオフライン化すると、(B) の基材形成工程と (C) の加圧工程との加工速度差を合わせる必要がないため、各工程での自由度を高め、生産性を上げることができる。

【0064】

(B1) 基材を巻き取る仮巻取工程。

【0065】

(B2) 基材を引き出す仮引出工程。

【0066】

本発明の複合材料の製造方法は、上記方法で製造した強化繊維基材を、例えば、注入成形 (RTM (Resin Transfer Molding)、RFI (Resin Film Infusion)、RIM (Resin Injection Molding)、真空アシストRTM等)、プレス成形等の各種成形方法およびそれらを組み合わせた成形方法にて、厚みから算出される強化繊維体積率 V_f が 50～65% である様に成形する。

【0067】

より好ましい成形方法としては、生産性の高い注入成形法が挙げられる。かかる注入成形法として、好ましくはRTMが挙げられる。RTMは、例えば、雄型および雌型により形成したキャビティ中にマトリックス樹脂を加圧して注入する成形方法がある。より好ましい成形方法として、真空アシストRTMが挙げられる。真空アシストRTMは、上述の通りであるが、例えば、雄型または雌型のいずれかとバッグ材 (例えば、ナイロンフィルム、シリコンラバー等の柔軟性を有するもの) により形成したキャビティを減圧し、大気圧との差圧にてマトリックス樹脂を注入する。この場合、キャビティ内の強化繊維基材に樹脂拡散媒体 (メディア) を配置し、かかるメディアによりマトリックス樹脂の拡散・含浸を促進する。成形後には、複合材料からメディアを分離することが好ましい。これらの注入成形方法は、成形コストの面から好ましく適用される。

【0068】

また、複合材料の断面における基材層の最大振幅が0.3mm以下であるように成形すると、上述の通り、特に圧縮強度を高めることができるため好ましい。

【0069】

【実施例】

実施例および比較例に用いる原材料および成形方法は、次の通りである。

1. 強化繊維糸条：

PAN系炭素繊維、24,000フィラメント、繊度1,030tex、引張強度5,900MPa、引張弾性率295GPa、破断伸度2.0%、破壊歪エネルギー59MJ/m³。

2. 連続した補助繊維糸条A：

ガラス繊維、ECE225 1/0 1.0Z、繊度22.5tex、伸度3%以上、バインダータイプ”DP”（日東紡製）。

3. 連続した補助繊維糸条B：

ポリアミド66繊維、7フィラメント、繊度1.7tex。

4. 樹脂材料：

ポリエーテルスルホン樹脂（住友化学工業（株）製スミカエクスル（登録商標）5003P）60重量%（主成分）と次のエポキシ樹脂組成物40重量%（副成分）とを2軸押出機にて熔融混練したものを冷凍粉碎したもの。平均粒子径D50（（株）セイシン企業製LMS-24で測定）115μm、ガラス転移点92℃。

【0070】

エポキシ樹脂組成物—ジャパンエポキシレジン（株）製エピコート（登録商標）806を21重量部、日本化薬（株）製NC-3000を12.5重量部、および、日産化学工業（株）製TEPIC-Pを4重量部を、100℃で均一になるまで攪拌したものの。

5. マトリックス樹脂：

次の主液100重量部に、次の硬化液を39重量部加え、80℃にて均一に様に攪拌したエポキシ樹脂組成物。80℃におけるE型粘度計による粘度：55mPa・s、1時間後の粘度：180mPa・s、180℃で2時間硬化後のガラ

ス転移点：197℃、曲げ弾性率（JIS-K7171）：3.3GPa。

【0071】

主液－エポキシとして、Vantico（株）製アラルダイト（登録商標）MY-721を40重量部、ジャパンエポキシレジン（株）製”エピコート”825を35重量部、日本化薬（株）製GANを15重量部、および、ジャパンエポキシレジン（株）製”エピコート”630を10重量部を70℃で1時間攪拌して均一溶解させたものの。

【0072】

硬化液－ポリアミンとして、ジャパンエポキシレジン（株）製エピキュア（登録商標）Wを70重量部、三井化学ファイン（株）製3,3’-ジアミノジフェニルスルホン（登録商標）を20重量部、および、住友化学工業社製スミキュア（登録商標）Sを10重量部を100℃で1時間攪拌して均一にした後に70℃に降温し、硬化促進剤として、宇部興産（株）製t-ブチルカテコールを2重量部を更に70℃で30分間攪拌して均一溶解させたもの。

【0073】

（実施例1）

184本の上記強化繊維糸条をお互いに並行に引き揃え（引出工程）、1.8本/cmの密度で一方向に配列し、1m幅のシート状の強化繊維糸条群を形成した。また、補助繊維糸条Aを、お互いが並行に引き揃え、1.8本/cmの密度で、強化繊維糸条群と同じ方向で、かつ、強化繊維糸条と交互に一方向に配列し、経方向補助繊維糸条群を形成した。両者を用いてシート状の経方向糸条群を形成した。次に、補助繊維糸条Bを、お互いに並行に引き揃え、3本/cmの密度で、経方向糸条群と直交する方向に配列し、上記補助繊維糸条Aと補助繊維糸条Bとを織機を用いて平織組織に交錯させ、一方向性ノンクリンプ織物を形成した。かかる一方向性ノンクリンプ織物に、粒子状の樹脂材料を、ノードソン（株）製トリボIIガンにて均一分散させながら、表面に26g/m²（14重量%）塗布し、185℃、0.3m/minの条件にて遠赤外線ヒーターを通過させ、樹脂材料を基材片表面に接着した（基材形成工程）。次いで、離型紙で挟み、160℃のプレスロールを連続的に通過させ（加圧工程）、ロールに巻き取った（巻

取工程)。

【0074】

得られた強化繊維基材は、樹脂材料によって交錯点が固定されているため、基材の取扱性に優れるだけでなく、強化繊維糸条の真直性を保つことができた。また、基材の嵩は低く、平滑で、非常に取扱性に優れ、積層の自動化にたえ得るレベルのものであった。強化繊維糸条単位面積あたりの重量は 190 g/m^2 、基材の厚みは 0.24 mm 、 V_{pf} は 44% であった。

【0075】

(比較例 1)

基材形成工程で、補助繊維糸条 A を、お互いに並行に引き揃え、 3 本/cm の密度で、上記強化繊維糸条群と直交する方向に配列し、強化繊維糸条と補助繊維糸条 A とを、織機を用いて平織組織に交錯させ、一方向性織物を形成した点と、加圧工程を通過させなかった以外は実施例 1 と同様にして強化繊維基材を得た。

【0076】

得られた強化繊維基材は、嵩高く、表面の凹凸も大きかった。なお、強化繊維糸条の単位面積あたりの重量は 190 g/m^2 、基材の厚みは 0.34 mm 、 V_{pf} は 31% であった。

【0077】

(実施例 2、比較例 2)

実施例 1、比較例 1 の強化繊維基材を用いて、次の成形方法によって、本文中に記載の要件 a ~ c に合致する複合材料を成形し、評価した。

【0078】

<成形方法>

以下において、本発明の成形方法を、図面を参照しながら説明する。

【0079】

図 1 は、本発明の複合材料の製造装置の一態様の概略断面図である。図 1 に示す様に、平面状のアルミ製成形型 12 の表面に、強化繊維基材 11 を所定の枚数と角度で積層する。積層体の最表面にピールプライ 13 であるポリエステル繊維の離型処理された織物を配置し、その上に樹脂拡散媒体 (メディア) 14 である

ポリプロピレン製メッシュ状シートを配置し、更にその上に、押さえ板となるアルミ製カウルプレート 20 を配置する。積層体が成形型と接した周囲には、エッジ・ブリーザー 16 であるポリエステル繊維の不織布を複数枚積層して張り巡らす。真空吸引口 18 やエッジ・ブリーザーから最も近いメディアまでの距離が 10 mm 以上離れるようにメディアの平面視の最大外形がメディア面の積層体の平面視の最大外形よりも 10 ～ 50 mm 程度小さくなるように配置する（図示せず）。全体をバッグ材 15 であるナイロンフィルムで覆い、バッグ材と成形型の周囲を、シール材 17 で密閉する。樹脂注入口 19 は、メディアに接するように取り付け、シール材で密閉する。真空吸引口は、樹脂注入口から遠いエッジ・ブリーザー上に取り付け、同様にシールする。真空吸引口から吸引し、バッグ材の内が 0.08 ～ 0.1 MPa の圧力になるように真空吸引する。3℃/min の速度で、装置全体を 80℃ に昇温する。真空吸引を継続しながら、積層体が 80℃ に達してから 1 時間保持する。その後、樹脂注入口のバルブを解放して、メディアからマトリックス樹脂を必要な量だけ注入する。含浸が完了したら、樹脂注入口のバルブを閉め、マトリックス樹脂の注入を中止する。なお、真空吸引は、注入開始から 4 時間継続する。1.5℃/min の速度で、装置全体を 130℃ まで昇温する。130℃ に達した時点で、真空吸引口をシールして吸引を中止する。この時、バッグ材の中を真空状態に保つ様にシールする。130℃ に達してから 2 時間保持してマトリックス樹脂を硬化させる。その後、3℃/min の速度で常温まで降温する。バッグ材、ピールプライおよびメディアを除去して、一旦、複合材料を取り出す。次いで複合材料を、成形型上に置き、1.5℃/min の速度で 180℃ まで昇温する。180℃ に達してから 2 時間保持してマトリックス樹脂を二次硬化させる。その後、3℃/min の速度で常温まで降温して、複合材料を得る。

【0080】

以上の結果を表 1 にまとめたのが次の表 1 である。

【0081】

【表 1】

実施例 2、比較例 2									
	V _{PI} (厚み)	単位面積あたりの樹脂材料量 (含有率)	糸条の厚み比 t _e /t _c	最大振幅	a			c	
					CA1/ RT (Vf)	NHC/ RT (同左)	CS/ RT (同左)	HW (同左)	
実施例 1	4.4 % (0.24 mm)	26 g/m ² (12 wt %)	0.4	0.13 mm	260 MPa (58 %)	605 MPa (60 %)	1570 MPa (57 %)	1220 MPa (57 %)	
比較例 1	3.1 % (0.34 mm)	26 g/m ² (12 wt %)	0.1	0.32 mm	265 MPa (56 %)	460 MPa (56 %)	1290 MPa (58 %)	1030 MPa (58 %)	

【0082】

この表から分かるように、複合材料の力学特性に関し、本実施例のものは、要件 a～c の全てを満たし、非常に高い値を示した。また、複合材料の断面を観察した結果、実施例 1 の強化繊維基材の層のうねりは、比較例 1 に比べて小さい。これに起因して、極めて高い力学特性を発現したと推測される。

【0083】

【発明の効果】

本発明によれば、強化繊維基材における強化繊維体積率 V_{pf} を最適なものにしたので、特に CAI、NHC、CS 等の力学特性に優れる複合材料を得られる強化繊維基材を得ることができる。このようにして得られた複合材料は、航空機、自動車、船舶等の輸送機器における構造部材、内層部材または外層部材などの各部材をはじめ、幅広い分野に適し、特に航空機の構造部材として好適である。

【図面の簡単な説明】

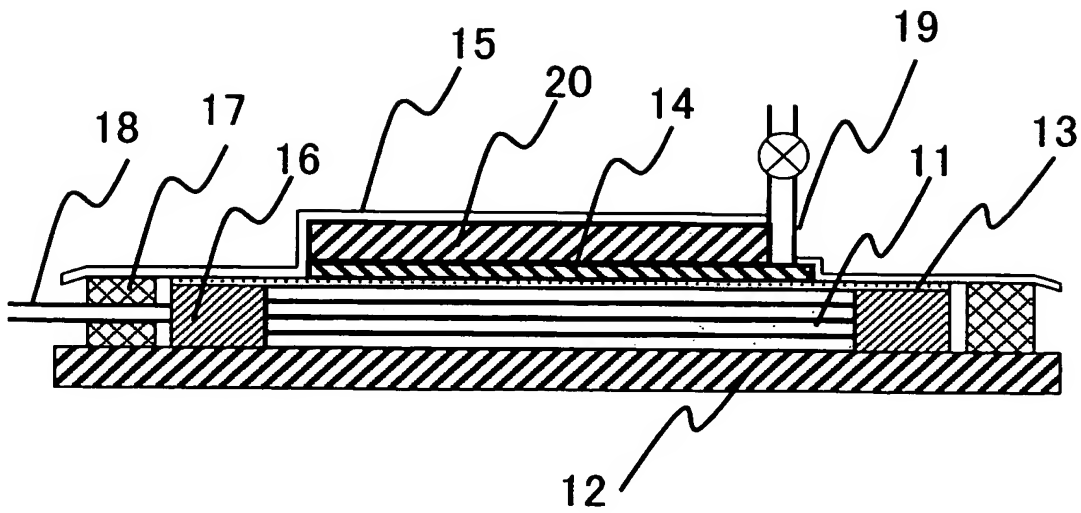
【図 1】 本発明の複合材料の製造装置の一態様の概略断面図である。

【符号の説明】

- 11：強化繊維基材
- 12：成形型
- 13：ピールプライ
- 14：樹脂拡散媒体
- 15：バッグ材
- 16：エッジ・ブリーザー
- 17：シール材
- 18：真空吸引口
- 19：樹脂注入口
- 20：カウルプレート

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取扱性に優れ、力学特性（特に圧縮強度）および寸法精度に優れる複合材料が生産性よく得られる強化繊維基材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成される強化繊維基材であって、強化繊維基材の少なくとも片表面に熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂材料を 2 ～ 1 5 重量% 有し、かつ、J I S R 7 6 0 2 に準拠して測定される強化繊維基材の厚みから算出される強化繊維体積率 V_{pf} が 4 0 ～ 6 0 % にする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 9 2 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1 . 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

住所変更

住 所
氏 名

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
東レ株式会社